

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] Silica gel which the phthalocyanine frame combined through the organic radical.

[Claim 2] The approach of the polycyclic organic substance characterized for the polycyclic organic substance intermingled in a solution using the silica gel which the phthalocyanine frame combined through the organic radical by adsorption, desorption, or dissociating.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

This invention is the approach of the polycyclic organic substance using the silica gel and it which the phthalocyanine combined.

Furthermore, this invention relates alternatively in detail the silica gel to which the chemical bond of the phthalocyanine frame was carried out and the polycyclic organic substance intermingled in a solution by using it as an adsorbent, especially a mutagen to adsorption and the approach of carrying out desorption.

In recent years, the mutagen intermingled for an environment, food, etc. at a minute amount attracts attention with the increment in the death rate by the gun. For this reason, development of the removal technique of these matter and its analytical skill has been a very important technical problem.

As a useful approach, the approach of a publication is learned by the alternative adsorption treatment of such a mutagen, and desorption concentration at JP,58-47001,A and JP,58-170506,A. Each of these uses as an adsorbent what carried out the chemical bond of the phthalocyanine frame to the organic material.

this invention persons found out that the silica gel which was made to carry out the chemical bond of the phthalocyanine frame to silica gel, and was obtained is useful as an alternative adsorbent of a polycyclic organic substance, especially a mutagen, especially that it was very useful as a bulking agent of high performance chromatography.

That is, this invention is the approach of the polycyclic organic substance characterized for the polycyclic organic substance intermingled in a solution using the silica gel and it which the phthalocyanine frame combined through the organic radical by adsorption, desorption, or dissociating.

In this invention, the silica gel which the phthalocyanine frame combined through the organic radical is combined with the organic radical which has a phthalocyanine frame by making into a reaction radical the hydroxyl group which is on the surface of silica gel. In order to manufacture phthalocyanine joint silica gel, after changing into the hydroxyl group of silica gel, or the organic radical which has other reaction radicals for this, it can carry out by making it react with the compound which has a phthalocyanine frame and has said hydroxyl group or a reaction radical, and a reaction radical that reacts.

As the concrete manufacture approach, the following approaches are raised, for example.

That is, the amino compound which the amino compound which was made to react with the hydroxyl group of silica gel and amino alkyltrialkoxysilane, and was obtained was made to react with the phthalocyanine compound which has a reactant halogen or a double bond, the approach to which it is made to react, or the hydroxyl group of silica gel and amino alkyltrialkoxysilane, and was obtained is made to react with a dicarboxylic acid derivative further, it considers as a monocarboxylic acid compound, this is added to acid halide, and there are a functional group of a phthalocyanine compound, the approach of making it react, etc.

In this invention, the approach of the former with easy acquisition of a raw material, i.e., the silica gel with which it has an amino alkyl group and the approach to which the phthalocyanine compound with which it has a reactant radical is made to react, is advantageous.

The silica gel which has an amino alkyl group is already known. The process is indicated by work (Kodansha September 1, 1976 issue) besides "experiment and application affinity chromatography" 1000 Ichiro Hata, and the 80-81st page.

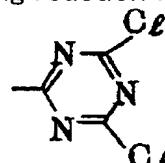
As for the phthalocyanine compound which has a reactant radical on the other hand, it is advantageous to use the reactive dye known in color industry.

Both reaction can be performed according to the well-known approach of dyeing textile materials, by reactive dye.

Next, it explains in more detail about this invention.

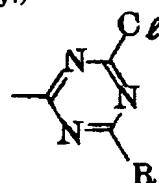
In this invention, the phthalocyanine containing metals, such as copper besides a non-metal phthalocyanine, iron, nickel, cobalt, and aluminum, is raised as a phthalocyanine.

In this invention, the phthalocyanine compound used preferably In color industry, it is well known as reactive dye in itself. For example A dihalogeno triazine system, a mono-halogeno triazine system, a trihalogeno pyrimidine system, A sulphato ethyl sulfone system, a dihalogeno kido sarin system, a dihalogeno pyridazone system, It is the color which reaction radicals, such as a sulphato ethyl sulfonamide system, monochrome or a dihalogeno pyrimidine system, an acrylamide system, a vinyl sulfone system, a dihalogeno benzothiazole system, and a methylol amino system, have combined with the phthalocyanine nucleus through various divalent radicals. Specifically, the following reaction radicals can be raised.



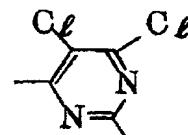
Dihalo triazine system :

(Dichloro - 1, 3, 5-thiodiaryl)



Mono-halo triazine system :

(Mono-KURORU - 1, 3, 5-thiodiaryl)



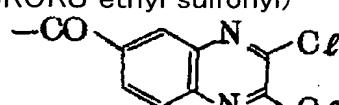
R: Various substituent trihalogeno pyrimidine systems :

Cl

(2, 4, 5-TORIKURORU pyrimidinyl)

Sulphato ethyl sulfone system:  $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  (beta-sulphato ethyl sulfonyl)

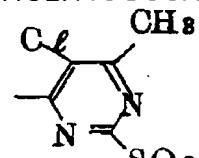
$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (beta-KURORU ethyl sulfonyl)



Dihalo quinoxaline system :

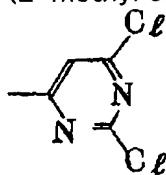
(2, 3-dichloro quinoxaline-6-carbonyl)

Sulphato ethyl sulfonamide system  $-\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$  (beta-sulphato ethylamino sulfonyl)

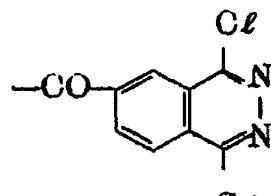


Monochrome or dihalo pyrimidine system :

(2-methyl sulfonyl-4-methyl-5-KURORU pyrimidinyl)

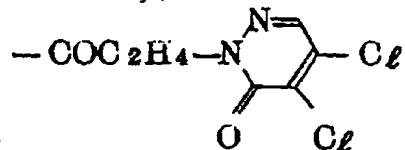


(2, 4-dichloro pyrimidinyl)



Dihalo phthalazine system :

(1, 4-dichloro phthalazine-6-carbonyl)



Dihalopyridazone system :

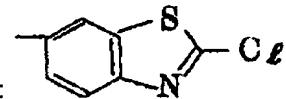
(4, 5-dichloro-6-pilus DAZONIRU propionyl)

Acrylamide system: -NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H (beta-sulphato propionyl amide)

- NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (beta-KURORU propionyl amide)

Vinyl sulfone system: -SO<sub>2</sub> CH=CH<sub>2</sub> (vinyl sulfonyl)

Methylol amide system: -NHCH<sub>2</sub>OH halo benzothiazole system :



(KURORU benzothiazolyl)

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-15036

(24) (44)公告日 平成6年(1994)3月2日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
B 01 J 20/22  
G 01 N 30/48

識別記号 庁内整理番号  
ZAB Z 7202-4G  
D 8310-2J

F I

技術表示箇所

発明の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願昭59-60262  
(22)出願日 昭和59年(1984)3月27日  
(65)公開番号 特開昭60-202736  
(43)公開日 昭和60年(1985)10月14日

(71)出願人 住友化学工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
(72)発明者 早津 彦哉  
岡山県岡山市津島本町18の2  
(72)発明者 中野 正秀  
大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98  
号 住友化学工業株式会社内  
(72)発明者 松尾 義和  
大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98  
号 住友化学工業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

審査官 雨宮 弘治

(54)【発明の名称】 フタロシアニンが結合したシリカゲルおよびそれを用いる多環系有機物質の処理法

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】フタロシアニン骨格が有機基を介して結合したシリカゲル。

【請求項2】フタロシアニン骨格が有機基を介して結合したシリカゲルを用いて溶液中に混在する多環系有機物質を吸着、脱着あるいは分離することを特徴とする多環系有機物質の処理法。

## 【発明の詳細な説明】

本発明はフタロシアニンが結合したシリカゲルおよびそれを用いる多環系有機物質の処理法である。

更に詳しくは、本発明は、フタロシアニン骨格を化学結合させたシリカゲル、およびそれを吸着剤として使用することにより溶液中に混在する多環系有機物質、特に変異原性物質を選択的に吸着および脱着する方法に関するものである。

2

近年、環境、食品等に微量に混在する変異原性物質はガンによる死亡率の増加とともに注目されている。このためこれら物質の除去技術ならびにその分析技術の開発はきわめて重要な課題となっている。

このような変異原性物質の選択的な吸着除去ならびに脱着濃縮に有用な処理法として、特開昭58-47001号公報、特開昭58-170506号公報に記載の方法が知られている。これらはいずれも有機材料にフタロシアニン骨格を化学結合させたものを吸着剤として用いるものである。

本発明者らは、シリカゲルにフタロシアニン骨格を化学結合させて得られたシリカゲルが多環系有機物質、特に変異原性物質の選択的吸着剤として有用であること、特に高速液体クロマトグラフィーの充てん剤としてきわめて有用であることを見い出した。

すなわち、本発明は、フタロシアニン骨格が有機基を介して結合したシリカゲルおよびそれを用いて溶液中に混在する多環系有機物質を吸着、脱着あるいは分離することを特徴とする多環系有機物質の処理法である。

本発明において、フタロシアニン骨格が有機基を介して結合したシリカゲルは、シリカゲルの表面にある水酸基を反応基として、フタロシアニン骨格を有する有機基と結合したものである。フタロシアニン結合シリカゲルを製造するには、シリカゲルの水酸基、またはこれを他の反応基を有する有機基に変えた後、フタロシアニン骨格を有し、かつ前記水酸基または反応基と反応するような反応基を有する化合物と反応させることにより行うことができる。

具体的な製造方法としては、たとえば以下のような方法があげられる。

すなわち、シリカゲルの水酸基とアミノアルキルトリアルコキシランと反応させて得られたアミノ化合物を、反応性ハロゲンまたは二重結合を有するフタロシアニン化合物と反応させる方法、あるいは、シリカゲルの水酸基とアミノアルキルトリアルコキシランと反応させて得られたアミノ化合物を更にジカルボン酸誘導体と反応させてモノカルボン酸化合物とし、これを酸ハロゲン化合物に加えて、フタロシアニン化合物の官能基と反応させる方法などがある。

本発明においては、原料の入手が容易である前者の方法、すなわち、アミノアルキル基を有するシリカゲルと反応性基を有するフタロシアニン化合物を反応させる方法が有利である。

アミノアルキル基を有するシリカゲルはすでに知られている。その製法は、「実験と応用アフィニティクロマトグラフィー」千畑一郎他著（講談社1976年9月1日発行）、第80～81頁に記載されている。

一方、反応性基を有するフタロシアニン化合物は、染料工業において知られている反応染料を使用するのが有利である。

両者の反応は、反応染料で纖維材料を染色する公知方法に準じて行なうことができる。

次に本発明について更に詳しく説明する。

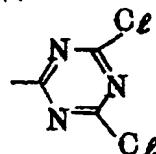
本発明において、フタロシアニンとしては、無金属フタロシアニンの他、銅、鉄、ニッケル、コバルト、アルミニウムなどの金属を含有するフタロシアニンがあげられる。

本発明において、好ましく用いられるフタロシアニン化合物は、それ自体染料工業において反応染料として良く知られており、たとえば、ジハロゲノトリアジン系、モノハロゲノトリアジン系、トリハロゲノピリミジン系、スルファトエチルスルホン系、ジハロゲノキノサリン系、ジハロゲノピリダゾン系、スルファトエチルスルホンアミド系、モノまたはジハロゲノピリミジン系、アクリルアミド系、ビニルスルホン系、ジハロゲノベンゾチ

アゾール系、メチロールアミノ系などの反応基が種々の2価の基を介してフタロシアニン核と結合している染料である。

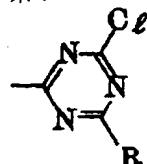
具体的には次のような反応基をあげることができる。

ジハロトリアジン系：



(ジクロール-1, 3, 5-トリアジン)

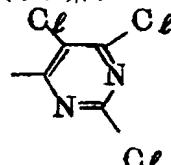
モノハロトリアジン系：



(モノクロール-1, 3, 5-トリアジン)

R : 種々の置換基

トリハロゲノピリミジン系：



Cl

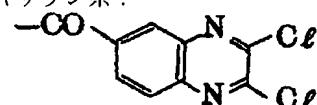
(2, 4, 5-トリクロロピリミジン)

スルファトエチルスルホン系：

$-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$  ( $\beta$ -スルファトエチルスルホニル)

$-SO_2CH_2CH_2Cl$  ( $\beta$ -クロロエチルスルホニル)

ジハロキノキサリン系：

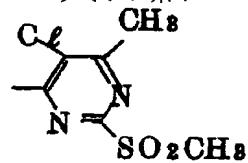


(2, 3-ジクロロキノキサリン-6-カルボニル)

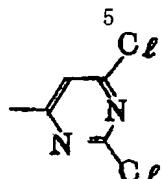
スルファトエチルスルホンアミド系

$-SO_2NHCH_2CH_2OSO_3H$  ( $\beta$ -スルファトエチルアミノスルホニル)

モノまたはジハロピリミジン系：

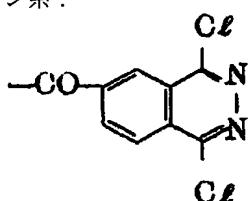


(2-メチルスルホニル-4-メチル-5-クロロピリミジン)



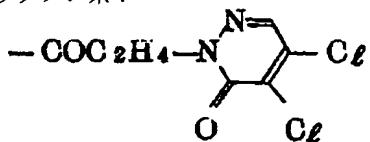
(2, 4-ジクロロピリミジン系)

ジハロフタラジン系:



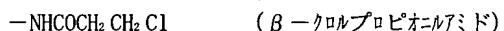
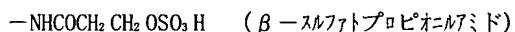
(1, 4-ジクロルフタラジン-6-カルボニル)

ジハロピリダゾン系:



(4, 5-ジクロロ-6-ピリダゾニルプロピオニル)

アクリルアミド系:



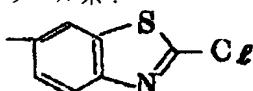
ビニルスルホン系:



メチロールアミド系:



ハロベンゾチアゾール系:



(クロルベンゾチアゾリル)

このような反応基を有する反応染料を記載した文献としては、たとえば、特公昭34-5436号、特公昭35-12780号、特公昭38-5033号、特公昭39-17676号、特公昭40-7782号、特公昭47-1027号公報などをあげることができる。

本発明において、多環系有機物質とは、2個以上の環を有する芳香族化合物または複素環化合物であり、具体的に下記の化合物が例としてあげられる。

Trp-P-1 (3-アミノ-1, 4-ジメチル-5H-ピリド [4, 3-b] インドール)、Trp-P-2 (3-アミノ-1-メチル-5H-ピリド [4, 3-b] インドール)、Glu-P-1 (2-アミノ-6-メチル-ジピリド [1, 2-a : 3', 2'-d] イミダゾール)、Glu-P-2 (2-アミノ-ジピリド [1, 2-a : 3', 2'-d] イミダゾール)、アミノ- $\alpha$ -カルボリン (2-アミノ-9H-ピリド [2, 3-b] インドール)、アミノメチル- $\alpha$ -カルボリン (2-アミ

ノ-3-メチル-9H-ピリド [2, 3-b] インドール) - IQ (2-アミノ-3-メチルイミダゾ [4, 5-f] キノリン、2-AAF (2-アセチルアミノフルオレン)、エチジウムプロマイド、MeIQX (2-アミノ-3, 8-ジメチルイミダゾ [4, 5-f] キノキサン)、9-アミノアクリシン、キナクリン、8-メトキシソラレン、クロルプロマジン、Norharman ( $\beta$ -カルボリン)

多環系有機物質を、フタロシアニンが結合したシリカゲル (以後ブルーシリカゲルという) に吸着させるには、たとえば多環系有機物質を含有する溶液、特に水溶液にブルーシリカゲルを加えた後、通常0-100°C、好ましくは15-30°Cで攪拌、振とうなどを行うことにより行われる。またブルーシリカゲルをカラムに充てんしておき、各環系有機物質を含む溶液を通すことにより行うこともできる。

ブルーシリカゲルを吸着した多環系有機物質を脱着させるには、溶剤、たとえばメタノール、メタノール塩酸溶液、メタノールアンモニア水溶液などの中性、弱アルカリ性または弱酸性のものを用い、溶剤の沸点以下の温度で攪拌、振とうすることにより行うことができる。

また、ブルーシリカゲルをカラムに充てんして多環系有機物質を含む溶液を通した場合は、前記の溶剤を通すことにより溶出させることもできる。

このようにして回収した多環系有機物質を含む溶液はさらに濃縮することにより一段と高濃度のものとすることができる。また溶剤を留去することにより単離することもできる。

また、ブルーシリカゲルを高速液体クロマトグラフィーのカラムに充てんし、適当な溶剤で展開することにより溶液中に混在する各種の多環系有機物質を分離量分析することができる。

本発明方法によれば、多環系有機物質をブルーシリカゲルに選択的に吸着させることができる。特に、多環系有機物質の中でも、3環以上のものに効果的である。このような本発明方法は、環境、食品、嗜好品、生体サンプル等の中に微量に存在する多環系有機物質、たとえば変異原性物質の選択的な吸着、脱着濃縮、分離に特に有用であり、変異原性物質の定性、定量あるいはその除去に広く利用することができる。たとえば河川水中の変異原性物質の定量分析、ビーフエクストラクトからの変異原性物質の除去、尿中の変異原性物質の定量、たばこの煙中の変異原性物質の除去に利用できる。

次に本発明を実施例によつて更に詳しく述べるが、本発明はその要旨を越えない限りこれらに限定されるものではない。

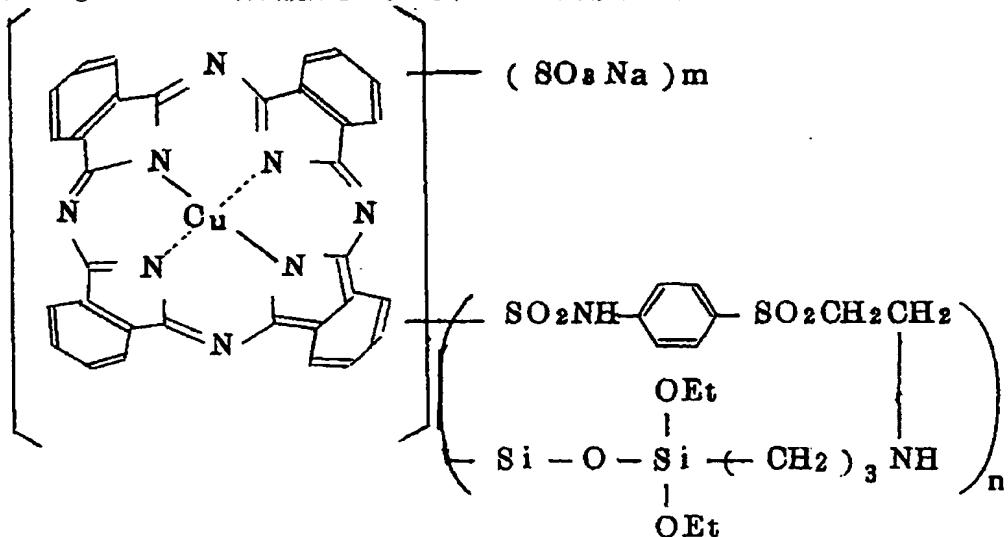
## 実施例

## (1) ブルーシリカゲルの合成

300mlのビーカーに水120mlを取り、この中にLichrosorb NH<sub>2</sub> (メルク社製品) 30gを投入してゆるやか

にたえず攪拌をつづけながら75℃に加熱する。  
この中にスミフィツクス ターコイス ブルー G 15  
0% [住友化学工業社製反応染料：カラーインデックス  
(C. I.) リアクティブ ブルー 21] を3gと無水  
硫酸ナトリウム8gを加えて20分間攪拌をしながら、\*

\*炭酸ナトリウム2.4gを加え45分間保温して反応を  
終結させる。  
ヌッヂで涙過し、涙液に青色が認められなくなるまで  
水洗する。得られた青色のLichrosorb NH<sub>2</sub>を乾燥し、原  
子吸光法で銅を定量すると0.14%の値が得られた。



$$(1 \leq n \leq 2, 1 \leq m \leq 3, 2 \leq m+n \leq 4)$$

(2)ブルーシリカゲルを用いた多環系有機物質の分離分析

高速液体クロマトグラフィー用カラム（直径0.4cm、長さ25cm）二本に、一本にはLichrosorb NH<sub>2</sub>を充てんし（カラムI）、他の一本には、(1)で得られた青色のLichrosorb NH<sub>2</sub>を充てんした（カラムII）。これらカラムで11種の多環系有機物質のリテンションタイムを求めたところ、次の結果が得られた。

単なるLichrosorb NH<sub>2</sub>を用いたカラム(I)の場合、これら化合物の吸着はほとんど起らず、従って相互分離はみられないのに対し、ブルーシリカゲル（カラム(II)）では、化合物の多環度が増すにつれて吸着が大きくなり、そのため化合物相互の分離が起っている。

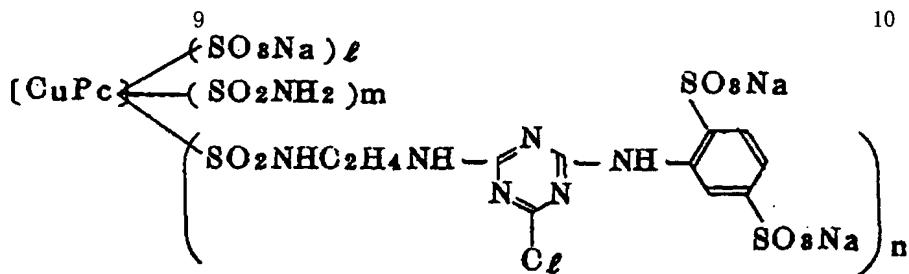
| 多環系有機物質        | リテンションタイム(分) |         |
|----------------|--------------|---------|
|                | カラム(I)       | カラム(II) |
| 2-アミノフルオレン     | 3.0          | 12.2    |
| アミノメチルα-カルボリン  | 3.0          | 14.4    |
| 2-アセチルアミノフルオレン | 3.0          | 15.0    |

なお、展開液の流速はいずれの場合も、1ml/分である。また展開液はカラムIの場合50%メタノール水であり、カラムIIの場合は、始めの5分間は50%メタノール水であり、以後10分までは100%メタノール、10分以後は100%シアノメタンである。検出には紫外吸収を用いた。

上記で使用した反応染料にかえて、下記の反応染料を使用して得られたシリカゲルを用いても同様の効果得られる。

スミフィツクス ターコイス ブルー H-GF  
(住友化学社製反応染料：C. I. リアクティブブルー 15)

| 多環系有機物質    | リテンションタイム(分) |         |
|------------|--------------|---------|
|            | カラム(I)       | カラム(II) |
| アデニン       | 3.0          | 3.5     |
| トリプトファン    | 3.8          | 5.6     |
| AF-2       | 2.7          | 7.6     |
| Glu-P-2    | 2.7          | 9.8     |
| Glu-P-1    | 2.7          | 11.4    |
| クロルプロマジン   | 1.5          | 11.7    |
| 8-メトキシシラレン | 2.8          | 11.9    |
| アミノα-カルボリン | 3.0          | 12.1    |



$\text{CuPc} : \text{フタロシアニン核}$   
 $1 \leq \ell + m \leq 3, 3 \leq \ell + m + n \leq 4, 1 \leq n \leq 2$   
 $1 \leq \ell \leq 3$

スミフィツクス ターコイス ブルー GS  
(住友化学社製反応染料: C. I. リアクティブ ブル  
ー 118)

スミフィツクス ターコイス ブルー BF  
(住友化学社製反応染料: C. I. リアクティブ ブル 20  
ー 148)  
C. I. リアクティブブルー 75 (チバクロンプロント  
ターコイスG: チバ・ガイギー社反応染料)  
C. I. リアクティブブルー 116 (レバフィックスタ  
ーコイスブルーE-B A: バイエル社反応染料)  
C. I. リアクティブブルー 105 (レバフィックスタ  
ーコイスブルーP-B RA: バイエル社反応染料)  
C. I. リアクティブブルー 18 (チバクロンターコイ

スブルー TG-E: チバガイギー社反応染料  
C. I. リアクティブブルー 41 (チバクロンターコイ  
スブルー 2 G-E: チバガイギー社反応染料)  
C. I. リアクティブブルー 71 (プロシオンターコイ  
スH-A: ICI 社反応染料)  
C. I. リアクティブブルー 25 (プロシオンブリリア  
ントブルーH-5 G: ICI 社反応染料)  
C. I. リアクティブブルー 80 (レバフィックスター  
コイルブルーE-4 G: バイエル社反応染料)  
C. I. リアクティブブルー 3 (プロシオンブリリアン  
トブルーH-7 G: ICI 社反応染料)  
C. I. リアクティブブルー 72 (チバクロンターコイ  
スブルー GR-D: チバガイギー社反応染料)